

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 11 768.7

**Anmeldetag:** 18. März 2003

**Anmelder/Inhaber:** Hennecke GmbH, Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-  
Schaumstoffen

**IPC:** C 08 G, C 08 L, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. Dezember 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Nitschke

~~17. März 2003~~**Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Herstellen von Schaumstoffen, insbesondere Polyurethan-Schaumstoffen, aus mindestens zwei miteinander reagierenden flüssigen Reaktionskomponenten, wobei mindestens einer dieser Reaktionskomponenten Füllstoffe und mindestens einer dieser Reaktionskomponenten flüssiges CO<sub>2</sub> als physikalisches Treibmittel beigemischt werden.

10

Verfahren zum Schäumen unter Einsatz von CO<sub>2</sub> als physikalischem Treibmittel werden z.B. in EP-A-0767728, EP-A-0794 857 und in EP-A-0645226 beschrieben. Allen Verfahren ist gemeinsam, dass eine gelöste CO<sub>2</sub> enthaltende Reaktivmischung durch relativ enge, z. B. runde oder längliche Öffnungen gefahren wird, wobei der dabei erzeugte Drucksprung dafür sorgt, dass das gelöste CO<sub>2</sub> aus dem gelösten in den gasförmigen Zustand übergeht.

15

Es hat sich gezeigt, dass dabei u.a. folgende zwei wesentliche physikalische Randbedingungen bzw. Regeln einzuhalten sind, um einen störungsfreien Schaum zu produzieren:

20

- Die Entspannung des CO<sub>2</sub> enthaltenden Reaktivgemisches auf Umgebungsdruck muss innerhalb einer sehr kurzen Zeitspanne vollzogen werden. Die schnell wachsenden Zellen dürfen keinen größeren mechanischen Belastungen mehr ausgesetzt werden, wenn sie eine bestimmte Größe überschritten haben. Läuft der Entspannungsprozess zu langsam ab, sind die Zellen den notwendigerweise auftretenden relativ hohen Schergeschwindigkeiten im Entspannungsorgan noch in einem Stadium ausgesetzt, in dem sie bereits zu groß und damit zu empfindlich sind.

25

30

- Das frothartige Gemisch muss nach der Entspannung auf Atmosphärendruck innerhalb möglichst kurzer Zeit eine möglichst einheitliche Geschwindigkeit

aufweisen. Das bedeutet, dass die Geschwindigkeitsspitzen, die im Entspannungsorgan zwangsläufig auftreten, möglichst schnell abgebaut werden müssen. Der Hintergrund ist auch hier wieder darin zu sehen, dass die schnell wachsenden Zellen möglichst geringen mechanischen Belastungen ausgesetzt werden. Dazu ist es notwendig, dass die für den Abbau der Geschwindigkeitsspitzen verantwortlichen Zähigkeitskräfte möglichst groß im Vergleich zu der Impulskraft des aus dem Entspannungsorgan austretenden Reaktionsgemisches sind.

10 Beide Randbedingungen sind prinzipiell am besten einzuhalten, wenn das CO<sub>2</sub> enthaltende Reaktionsgemisch in einem Düsenfeld bestehend aus möglichst vielen, möglichst feinen runden Löchern entspannt wird. Bei keiner anderen geometrischen Anordnung ist der Zusammenhang zwischen Druckabbau, Druckabbauzeit und Geschwindigkeitsabbau günstiger in Bezug auf die oben genannten Kriterien.

15 Vor diesem Hintergrund stellt die Verarbeitung von Füllstoffen bei der Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen mit CO<sub>2</sub> als Treibmittel eine große Herausforderung dar. Der Feinheit der Löcher werden abhängig vom Korngrößenspektrum des zu verarbeitenden Füllstoffes Grenzen gesetzt, damit die feinen Öffnungen sich auch bei stundenlangem Betrieb nicht zusetzen können. Ein geeignetes Verfahren sollte deshalb

25 1. den Einsatz eines Entspannungsorgans mit möglichst feinen Öffnungen erlauben, welche möglichst nah an das Korngrößenspektrum des zu verarbeitenden Füllstoffes heranreichen, ohne dadurch die Produktionssicherheit zu gefährden;

30 2. mit dieser gegebenen Grenze bezüglich der Feinheit der Öffnungen durch geeignete Prozessführung und insbesondere auch durch geeignete Gestaltung des Entspannungsorgans so weit wie möglich die oben aufgeführten Kriterien, insbesondere eine schnelle Entspannung und der Abbau der Geschwin-

digkeitsspitzen, einhalten. Je besser dies gelingt, desto höher ist der CO<sub>2</sub>-Anteil, der vom Prozess beherrscht werden kann.

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen unter Einsatz von CO<sub>2</sub> als Treibmittel sowie unter Beigabe von Füllstoffen, wobei

- 10 (a) der Füllstoff mindestens einer der Reaktivkomponenten Isocyanat oder Polyol bzw. einer Teilmenge einer der Reaktivkomponenten beigemischt wird und wobei entweder direkt bei der Einmischung oder im Anschluss an die Beimischung des Füllstoffes diese Mischung hohen Schergeschwindigkeiten ausgesetzt wird, wodurch ein nahezu vollständiger Aufschluss des Füllstoffes in der Reaktivkomponente erreicht wird, so dass anschließend eine nahezu agglomeratfreie Mischung vorliegt, und
- 15 (b) diese Füllstoff enthaltende Mischung durch wenigstens ein Filterelement gefahren wird und Überkörner, Restagglomerate und Verunreinigungen abfiltriert werden, und
- 20 (c) das CO<sub>2</sub> einer der Reaktivkomponenten bzw. einem Teilstrom einer der Reaktivkomponenten oder der Füllstoff enthaltenden Mischung unter Druck zugegeben wird, unter Erzeugung einer flüssiges CO<sub>2</sub> enthaltenden Mischung bzw. einer flüssiges CO<sub>2</sub> und Füllstoff enthaltenden Mischung, und
- 25 (d) die CO<sub>2</sub> enthaltende Mischung und die Füllstoff enthaltende Mischung bzw. die flüssiges CO<sub>2</sub> und Füllstoff enthaltenden Mischung mit der anderen Reaktivkomponente und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen vermischt und die CO<sub>2</sub> und Füllstoff enthaltende Reaktivmischung anschließend unter Aufteilung in eine Vielzahl von Einzelströmen bei Schergeschwindigkeiten
- 30 oberhalb 500 s<sup>-1</sup> entspannt wird und die dabei erzeugten Strömungsgeschwindigkeiten vor dem Austrag reduziert werden, und

- (e) das Reaktivgemisch auf ein Substrat aufgetragen wird und zu einem Polyurethan-Schaumstoff aushärtet.

5 Geeignete Füllstoffe sind z.B. Melamin, Calciumcarbonat-Pulver, Graphitpulver, Recyclingpulver. Bevorzugt werden Melamin und Calciumcarbonatpulver eingesetzt.

10 Je geringer die maximale Korngröße der Partikel ist, die das Austragsorgan passieren müssen, desto feiner können die Lochquerschnitte gewählt werden. Zuverlässig begrenzen lässt sich die maximale Korngröße, die das Austragsorgan erreicht, bei gegebenem Füllstoff und bei gegebener Korngrößenverteilung nur durch eine geeignete Filterung. Die Filterfeinheit sollte dabei möglichst nahe an das Kornspektrum heranreichen oder gegebenenfalls auch innerhalb des Kornspektrums liegen.

15 Es hat sich dabei gezeigt, dass die Löcher der Siebe im Austragsorgan auch durch mehrere Überkörner, die in allen Dimensionen deutlich kleiner sind als die Sieblöcher selbst, verstopfen können, wenn diese gleichzeitig eine Öffnung durchströmen und sich dabei ineinander verkeilen. Deshalb muss die statistische Wahrscheinlichkeit für diesen Fall so weit reduziert werden, dass er auch bei stundenlangem Betrieb praktisch nicht auftritt. Es hat sich gezeigt, dass die Filterfeinheit dafür idealerweise  
20 so fein gewählt werden muss, dass bei runden Sieblöchern drei Partikel und bei länglichen Sieblöchern zwei Partikel gleichzeitig in jeder beliebigen Anordnung eine Öffnung passieren können.

25 Diese Notwendigkeit lässt sich auch durch eine theoretische Betrachtung leicht nachvollziehen. Wenn man sich vergegenwärtigt, dass bei Einsatz von 20 kg  $\text{CaCO}_3$  pro Minute mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von ca. 3  $\mu\text{m}$  eine Partikelmenge in der Größenordnung von  $10^{19}$  Partikeln pro Sekunde verarbeitet wird, dann wird deutlich, dass selbst bei kritischen Überkornanteilen im ppm-Bereich die statistische Wahrscheinlichkeit dafür, dass mehrere solcher Überkörner gleichzeitig ein  
30 Loch durchströmen, keinesfalls vernachlässigbar klein ist. Zu berücksichtigen ist dabei, dass bei solchen handelsüblichen Kreiden mit einer durchschnittlichen Partikelgröße unterhalb 3  $\mu\text{m}$  ein Anteil bis zu 0,1 % mit einer Korngröße oberhalb

von 45  $\mu\text{m}$  vorhanden ist. Das bedeutet bezüglich des oben aufgeführten Beispiels immerhin eine Überkornfracht von deutlich über 1000 Partikeln pro Sekunde mit einer Partikelgröße oberhalb 45  $\mu\text{m}$ .

5 Deshalb werden die Öffnungen der Siebe so dimensioniert, dass sie mindestens 1,2 mal bis maximal 10 mal so groß, in einer bevorzugten Ausführung 1,5 mal bis 5 mal und in einer besonders bevorzugten Ausführung 1,8 mal bis 4 mal so groß sind wie die Spalte bzw. Löcher der feinsten Filterstufe.

10 Aus den aufgeführten Zahlenbeispielen wird außerdem deutlich, dass es vorteilhaft ist, kontinuierlich abreinigbare Filter einzusetzen, um möglichst fein filtern zu können. Eine Fracht von mehr als 1500 Partikeln pro Sekunde bedeutet, dass pro Stunde über 5 Millionen Partikel abgefiltert werden müssen. Diese Menge steigt exponentiell an, je weiter die Filterfeinheit in das Kornspektrum hineinreicht.

15 Als Filter kommen für diese Aufgabe z.B. Plattenspaltfilter, die mittels eines Kamms abgereinigt werden, oder Drahtspaltfilter und Spaltrohrfilter, die mittels Schabern abgereinigt werden, in Frage.

20 Ebenfalls geeignet sind Filterelemente aus einer Lochfolie, die auf einem zylinderförmigen Stützkörper angebracht ist und mit Hilfe eines Schabers abgereinigt wird.

Besonders vorteilhaft ist dabei eine Ausführung, bei der die Öffnungen der Lochfolie am Strömungseintritt möglichst scharfkantig gestaltet sind, damit die abgefilterten  
25 Partikel möglichst gut vom Schaber erfasst werden können, und sich diese Öffnungen dann zur Austrittseite erweitern. Damit ist eine gute mechanische Abreinigbarkeit und gleichzeitig ein minimaler Druckverlust dieser Filterelemente gewährleistet.

Desweiteren ist es vorteilhaft, dass zumindest in einer Filterstufe mit solchen zwei-  
30 dimensional wirkenden Filtern gefiltert wird. Eine eindimensionale Filterstufe kann von Partikeln, deren Ausdehnung in zwei Dimensionen deutlich oberhalb der Filter-

feinheit liegt, passiert werden. Diese können dann trotz der feineren Filterung die Öffnungen des Austragsorgans blockieren.

5 Für eine optimierte Prozessführung ist es außerdem sehr vorteilhaft, wenn dieses zweidimensional filternde Element kontinuierlich oder zumindest in Zeitintervallen abgereinigt wird. Zu diesem Zweck eignen sich die oben bereits beschriebenen Lochfolien, mit z.B. runden, quadratischen oder hexagonalen Lochquerschnitten.

10 Vorteilhaft ist die Ausgestaltung der Filterstrecke als Filterkaskade, bestehend aus einem eindimensional filternden Element und einem zweidimensional filternden Element. Dabei sollte das eindimensionale filternde Element vorzugsweise zuerst durchströmt werden und etwas feinere Öffnungen haben als das zweidimensional filternde Element.

15 Es hat sich nämlich gezeigt, dass Filter mit länglichen Öffnungen, d.h. eindimensional wirkende Filterelemente, bei gleicher Filterfeinheit eine höhere Fracht (Partikel pro Zeiteinheit) an auszufilternden Überkörnern pro Filterfläche verarbeiten können als zweidimensional wirkende Filterelemente. Deshalb ist es vorteilhaft, wenn der eindimensional wirkende Filter die Hauptfracht der Überkörner beseitigt, und das folgende zweidimensional wirkende Filterelement im wesentlichen nur die Aufgabe hat, die länglichen Überkörner abzufiltern.

25 In dieser Kaskade sollte zumindest das feinere, eindimensional filternde Element kontinuierlich abgereinigt werden. Besser ist es aber, wenn beide Filter kontinuierlich abgereinigt werden, da die Filterfeinheiten in diesem Fall besser hinsichtlich des Kornspektrums optimiert werden können.

30 Ein entscheidendes Kriterium für die Auswahl der Filterfeinheit ist die Partikelgrößenverteilung des zu verarbeitenden Füllstoffes. In den Korngrößenverteilungs-Diagrammen, die in der Regel zur Spezifizierung des Füllstoffes von den Herstellern der Füllstoffe erstellt werden, ist auf der Ordinate der prozentuale Anteil an Partikeln mit einer Partikelgröße, die unterhalb der auf der Abszisse aufgetragenen Partikel-

größen liegt, aufgetragen. Ermittelt werden diese Verteilungen heute in der Regel mittels Laserbeugungsspektroskopie, z.B. mit Geräten wie Cilas 920, Malvern 2600, etc. Dabei werden die Partikel mit monochromatischem Laserlicht bestrahlt. Die Strahlen werden von den Partikeln abhängig von ihrer Größe gebeugt und die Intensitätsverteilung des gebeugten Lichtes wird mit Hilfe eines geeigneten Detektors gemessen. Aus dieser Intensitätsverteilung des Lichtes lässt sich dann die Partikelgrößenverteilung ermitteln.

Da die bevorzugt eingesetzten Füllstoffe in der Regel ein relativ breit gestreutes Korngrößenspektrum aufweisen, ist eine genaue Spezifizierung der verwendeten Filterfeinheiten abhängig vom Korngrößenspektrum schwierig.

Einen Anhaltspunkt zur Auslegung der Filterfeinheit liefert jedoch der z.B. bei Calciumcarbonat-Pulvern häufig spezifizierte "obere Schnitt", d.h. der Partikeldurchmesser, der größer ist als 98 Gew.-% der Füllstoffpartikel. Dieser lässt sich für jeden Füllstoff aus der Korngrößenverteilungskurve ablesen.

Es hat sich gezeigt, dass die feinste Filterstufe um den Faktor 1 bis 10, bevorzugt um den Faktor 1,2 bis 7 und besonders bevorzugt um den Faktor 1,5 bis 5 gröber sein sollte als dieses Maß des oberen Schnitts.

Damit die Filterfeinheit so fein wie möglich auf das Korngrößenspektrum abgestimmt werden kann, ist es außerdem notwendig, dass der Füllstoff nahezu agglomeratfrei in der zu filternden Mischung vorliegt. Ansonsten wird selbst durch Agglomerate, die nur aus wenigen Partikeln bestehen, das Korngrößenspektrum im Bereich der oberen Partikelgrößen so ungünstig beeinflusst, dass die Filterstufen deutlich gröber gewählt werden müssten, um einen reibungslosen Prozessablauf zu gewährleisten.

Der Prozess muss dabei auch Füllstoffe zuverlässig verarbeiten können, die bereits vor der Einmischung im trockenen Zustand oder auch bedingt durch Luftfeuchtigkeit zur Klumpenbildung neigen und sich deshalb nur schwer vollständig benetzen lassen.



Kommen derartige Agglomerate dann mit der Flüssigkeit, in die sie eingemischt werden sollten, in Kontakt so wird das Agglomerat außen mit der Flüssigkeit benetzt und bleibt zunächst innen trocken. Die Flüssigkeit muss dann im ungünstigsten Fall durch Kapillarkräfte in das Innere dieses Agglomerates eindringen und dabei noch  
5 die angelagerte Luft verdrängen. Eine vollständige Benetzung der einzelnen Partikel und ein vollständiger Aufschluss des Füllstoffes ist jedoch auf diese Weise ohne das Einbringen mechanischer Energie nicht zu erreichen.

Eine geeignete Methode zur Vermeidung bzw. zur Zerstörung von Agglomeraten besteht darin, die hochviskose Mischung hohen Schergeschwindigkeiten auszu-  
10 setzen. Dafür wird die Mischung Schergeschwindigkeiten zwischen  $10000\text{ s}^{-1}$  und  $200000\text{ s}^{-1}$ , bevorzugt von zwischen  $20000\text{ s}^{-1}$  und  $150000\text{ s}^{-1}$  und besonders bevorzugt von zwischen  $30000\text{ s}^{-1}$  und  $100000\text{ s}^{-1}$  ausgesetzt. Besonders geeignet sind zu diesem Zweck Vorrichtungen, die nach dem Rotor-Stator-Prinzip arbeiten. Ein  
15 schnelllaufender Rotor erzeugt in einem engen Spalt zwischen diesem Rotor und einem stehenden Stator sehr hohe Schergeschwindigkeiten und induziert damit Scherspannung in die Mischung, wodurch die Agglomerate aufgeschlossen werden und die einzelnen Partikel von der umgebenden Flüssigkeit benetzt werden können.

Eine andere Möglichkeit, die hohen Schergeschwindigkeiten zu erzielen, besteht im Verdüsen der Mischung, z.B. durch eine oder mehrere Lochblenden. Bei dieser Vari-  
20 ante sind jedoch je nach Füllstoff Verdüsungsdrücke in der Größenordnung von 30 bis 200 bar erforderlich.

Vorteilhaft ist eine Zugabe des Füllstoffes nach dem in EP-A-373409 beschriebenen Verfahren. Dabei wird der Füllstoff mit Hilfe einer Stopfschnecke einem dosierten Flüssigkeitsstrom zugegeben. Der Füllstoff wird dabei unmittelbar nach der Zugabe in einem relativ kleinvolumigen Durchlaufmischer mit der Flüssigkeit vermischt und in Ergänzung zu dem in der EP-A-373409 beschriebenen Verfahren direkt im  
30 Anschluss hohen Schergeschwindigkeiten ausgesetzt. Vorteilhaft ist dabei, dass das Gemisch direkt hinter der kleinen Einmischzone durch ein Rotor-Stator-System so hohen Schergeschwindigkeiten ausgesetzt wird, dass ein nahezu vollständiger Auf-

schluss gewährleistet ist. Die von vornherein vollständige Benetzung aller Partikel und die direkte Verarbeitung des Gemisches verhindert dabei Absetzerscheinungen und die Bildung größerer, trockener unbenetzter Zonen im Leitungssystem.

- 5 Durch diese Maßnahmen (Erzielen einer nahezu agglomeratfreien Mischung und auf das Kornspektrum angepasste, optimierte Filterung) wird erreicht, dass trotz des Füllstoffes relativ feine Öffnungen im Entspannungsorgan eingesetzt werden können.

- 10 Dennoch können diese je nach Füllstoffart gegebenenfalls wesentlich gröber sein als die ansonsten beim CO<sub>2</sub>-Prozess verwendeten Öffnungen. Dies hat im wesentlichen folgenden nachteiligen Effekt:

- 15 Die Geschwindigkeiten, die notwendigerweise bei der Entspannung des CO<sub>2</sub>-haltigen Reaktivgemisches erzeugt werden müssen, sind schwieriger zu beruhigen, d.h. die Geschwindigkeitsspitzen sind schwieriger abzubauen. Insbesondere verschlechtert sich das Verhältnis der Zähigkeitskräfte, die aufgrund des Geschwindigkeitsgradienten zum Abbau der Strahlimpulse führen, zu den Strahlimpulskräften deutlich. Die Folge davon ist, dass das Gemisch länger und damit in einem Stadium weit fortgeschrittenem Zellwachstums relativ großen Schubspannungen ausgesetzt ist, wodurch
- 20 Störungen auftreten können, und dass insbesondere die nicht genügend abgebauten Strahlimpulse bei Umlenkungen des Frothgemisches regelrechte Einschusslöcher verursachen können.

- 25 Vor diesem Hintergrund wird es mit größer werdenden Öffnungen zunehmend wichtig, die Geschwindigkeitsspitzen der austretenden Strahlen zu begrenzen. Da jedoch hohe Geschwindigkeiten für einen plötzlichen Druckabbau notwendig sind, müssen diese hohen Geschwindigkeitsspitzen vor dem Austritt aus dem Entspannungsorgan sicher abgebaut werden.

- 30 Aus diesem Grund ist es notwendig das Gemisch in mehreren Stufen zu entspannen, wobei in den ersten Stufen unter Erzeugung hoher Schergeschwindigkeiten der plötzliche Druckabbau im wesentlichen erzielt wird und in wenigstens einer nachge-

schalteten Stufe die dabei erzeugten Geschwindigkeitsspitzen sicher abgebaut werden. Dies wird z.B. durch den Einsatz von Sieben unterschiedlicher Offenheit ermöglicht.

5 Als sehr vorteilhaft hat es sich dabei erwiesen, wenn die Löcher der unteren Siebe konsequent versetzt zueinander angeordnet werden, so dass keinerlei Löcher von zwei hintereinander folgenden Sieben in Flucht zueinander liegen. Dadurch werden die Strahlen vor jedem Sieb zwangsweise umgelenkt, so dass die hohen Geschwindigkeitsspitzen vor dem Austritt aus dem Entspannungsorgan sicher abgebaut werden.

Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 14 bis 28.

Im folgenden wird die Erfindung anhand der Figuren 1, 2 und 3 näher erläutert.

15

Es zeigen Figuren 1, 2 und 3 Vorrichtungen zur Herstellung von Polyurethanschaumstoff mit CO<sub>2</sub> als Treibmittel, bei der Füllstoff in eine der Reaktionskomponenten eingemischt wird.

20

In den drei Figuren sind jeweils 2 Polyolbehälter (1, 34, 65) für Polyol 1; und (2, 35, 66) für Polyol 2, ein Treibmittelbehälter (3, 36, 67) und ein Isocyanatbehälter (4, 37, 68) zur Bevorratung der Komponenten mit zugehörigen Förderpumpen (5, 38, 69 für Polyol 1; 6, 39, 70 für Polyol 2; 7, 40, 71 für das Treibmittel und 8, 41, 72 für Isocyanat) und mit zugehörigem Leitungssystem zum Transport dieser Komponenten (26, 58, 87 für Polyol 1; 27, 59, 88 für Polyol 2; 28, 60, 89 für das Treibmittel und 29, 61, 90 für Isocyanat) bis zum Hauptmischer (23, 55, 84) dargestellt.

25

Die Dosierlinien für die weiteren Additive (Behälter, Pumpen, Leitungen) werden durch die Pfeile (9, 42, 73) in den Hauptmischer symbolisiert.

30

Desweiteren enthalten alle Ausführungsbeispiele ein Vorrats- bzw. Aufnahmebehälter für den Füllstoff (11, 44, 74), eine Zuleitung für den Füllstoff (30, 62, 91) in das

Leitungssystem für das Polyol 1 (26, 58, 87) sowie eine Gemischpumpe (15, 47, 78) zur Dosierung des Polyol/Füllstoff-Gemisches.

5 In allen Ausführungsbeispielen (Figuren 1 – 3) ist innerhalb des Leitungssystems des Polyolstrom für Polyol 1 (26, 58, 87) im Bereich von der Einmündung der Füllstoffzuleitung (30, 62, 75) bis zum Hauptmischer (23, 55, 84), eine Vorrichtung zur Agglomeratzerkleinerung (12, 46, 77) installiert.

10 Außerdem ist in diesem Leitungsabschnitt jeweils ein Filter (16, 48, 79) dargestellt, durch den die füllstoffhaltige Mischung gefahren wird. Dabei kann es sich auch um mehrere parallel geschaltete Filterlinien mit mehreren in Reihe geschalteten Filtern handeln. Dabei ist der Einsatz kontinuierlich abreinigbarer Filter vorteilhaft.

15 Das Treibmittel wird jeweils zunächst einem zweiten Polyolstrom zugegeben und mit Hilfe eines Statikmischers (19, 51, 80) und einer einstellbaren Drossel (22, 54, 83) unter Druck in diesem Polyolstrom in Lösung gebracht. Der Druck ist dabei mit Hilfe der einstellbaren Drossel (22, 54, 83) so einzustellen, dass das Treibmittel bei Erreichen der Drossel möglichst vollständig gelöst ist.

20 Diese Treibmittel-haltige Lösung wird dann mit Hilfe eines weiteren Statikmischers (21, 53, 82) und einer weiteren einstellbaren Drossel (22, 54, 83) unter Druck mit der füllstoffhaltigen Mischung vermischt. Dabei ist der Druck mit Hilfe der Drossel (22, 54 und 83) so einzustellen, dass das Treibmittel möglichst vollständig gelöst bleibt.

25 Anschließend wird das Füllstoff- und CO<sub>2</sub>-haltige Gemisch im Hauptmischer (23, 55, 84) mit dem Isocyanat und den Additiven vermischt und über eine Leitung (33, 64, 93) für die Füllstoff- und Treibmittel-haltige Reaktivmischung (33, 64, 93) dem Austragsorgan (25, 57, 86) zugeführt.

30 Im Austragsorgan (25, 57, 86), welches mit mindestens einem feinmaschigen Sieb bestückt ist, erfolgt der kontrollierte Druckabbau der Reaktivmischung unter Auftei-

lung der Mischung in eine Vielzahl von Einzelströmen bei Schergeschwindigkeiten oberhalb  $500 \text{ s}^{-1}$ .

5 Zwischen dem Hauptmischer (23, 55, 84) und dem Austragsorgan (25, 57, 86) ist ein weiteres einstellbares Drosselorgan (24, 56, 85) in die Leitung für das Reaktivgemisch (33, 64, 93) integriert.

Die Unterschiede der in den 3 Figuren dargestellten Verfahren liegt in der Art der Zugabe und der Beimischung des Füllstoffes und wird im folgenden näher erläutert.

10

In Figur 1 ist zwischen dem Vorratsbehälter für Polyol 1 (1) und der Gemischpumpe (15) ein Batchbehälter (10) mit einer kleinen Kreislaufleitung (32) eingebaut. Zunächst wird die gewünschte Menge Polyol über die Förderpumpe (5) in den Batchbehälter (10) gefördert. Innerhalb der kleinen Kreislaufleitung (32) ist eine besondere Ausführungsform des Agglomeratzerkleinerers (12) mit 2 Eingängen und einem Ausgang installiert. Mit Hilfe dieser Vorrichtung wird das Polyol bzw. das Gemisch über das dabei geöffnete Absperrventil (13) im Kreislauf aus dem Batchbehälter (10) gefahren, wobei gleichzeitig der Füllstoff über die Füllstoffzuleitung (30) aus dem Behältnis zur Aufnahme bzw. zur Bevorratung des Füllstoffes (11) angesaugt wird und wobei die vorhandenen Agglomerate in dieser Vorrichtung direkt von einem Rotor-Stator-System zerkleinert und aufgeschlossen werden. Dies wird solange fortgesetzt, bis die Mischung im Rührwerksbehälter (10) das gewünschte Mischungsverhältnis aufweist.

20

25 Anschließend kann die Mischung mit Hilfe der Gemischpumpe (15) bei geöffnetem Absperrventil (14) entweder über das geöffnete Absperrventil (17) im Kreislauf konditioniert werden oder über das geöffnete Absperrventil (18) dem Hauptmischer zugeführt werden.

30

In Figur 2 ist zwischen dem Vorratsbehälter für Polyol 1 (34) und der Gemischpumpe (47) wiederum ein Rührwerksbehälter (43) eingebaut. Zunächst wird die gewünschte Menge Polyol über die Förderpumpe (38) in den Rührwerksbehälter (43)

gefördert. Anschließend wird über eine Speiseschnecke (45) der Füllstoff aus dem Behältnis zur Aufnahme oder Bevorratung des Füllstoffs (44) in den Rührwerksbehälter (43) gefördert, bis das gewünschte Mischungsverhältnis erreicht ist. Dabei sollte dieses Einmischen von geeigneten Rührwerken unterstützt werden.

5

Anschließend kann die Mischung wiederum mit Hilfe der Gemischpumpe (47) entweder über das geöffnete Absperrventil (50) im Kreislauf konditioniert werden oder über das geöffnete Absperrventil (49) dem Hauptmischer zugeführt werden. Dabei ist die Vorrichtung zur Agglomeratzerkleinerung (46) zwischen dem Rührwerksbehälter (43) und der Gemischpumpe (47) angeordnet. Die Vorrichtung zur Agglomeratzerkleinerung (46) basiert auf dem Rotor-Stator-Prinzip und dient wegen ihrer Förderungseigenschaften gleichzeitig als Versorgungspumpe für die Gemischpumpe (47).

10

Als Alternative wäre auch der Einsatz einer oder mehrerer Düsen zum Zweck der Agglomeratzerkleinerung denkbar, wobei diese dann aber hinter der Gemischpumpe installiert werden müssten.

15

Figur 3 zeigt eine Variante des Verfahrens, bei der der Füllstoff in der in EP-A-373409 beschriebenen Weise kontinuierlich und dosiert dem Polyol 1 zugegeben wird und bei der die Mischung anschließend direkt dem Hauptmischer (73) zugeführt wird. Das Verfahren beruht auf einer Kombination einer Differenzdosierung, die durch Einstellen unterschiedlicher Fördervolumina in der Polyolpumpe (69) und der Gemischpumpe (78) erreicht wird, und dem hier nicht näher dargestellten Regelmechanismus, bei der der Druck in dem Vormischer (76) gemessen und über die Drehzahl der Verdichtungsschnecke (75) konstant gehalten wird. Während das in den Pumpen eingestellte Differenzvolumen eine volumendosierte Zugabe des Füllstoffes ermöglicht, sichert der konstante Druck im Vormischer (76) eine nahezu konstante Packungsdichte des Füllstoffes, wodurch insgesamt eine mengendosierte Zugabe des Füllstoffes erzielt wird. Direkt im Anschluss an den Vormischer (76) wird diese Mischung durch eine Vorrichtung zur Agglomeratzerkleinerung (77) gefahren, welche auf dem Rotor-Stator-Prinzip beruht.

20

25

30

Als Alternative wäre auch hier der Einsatz einer oder mehrerer Düsen zum Zweck der Agglomeratzerkleinerung denkbar, wobei diese dann aber wiederum hinter der Gemischpumpe zu installieren sind.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen unter Einsatz von CO<sub>2</sub> als Treibmittel sowie unter Beigabe von Füllstoffen wobei

5

- (a) der Füllstoff mindestens einer der Reaktivkomponenten Polyol oder Isocyanat bzw. einer Teilmenge einer der Reaktivkomponenten beigemischt wird und wobei entweder direkt bei der Einmischung oder im Anschluss an die Beimischung des Füllstoffes diese Mischung Schergeschwindigkeiten von zwischen 10000 s<sup>-1</sup> und 200000 s<sup>-1</sup> ausgesetzt wird, wodurch ein nahezu vollständiger Aufschluss des Füllstoffes in der Reaktivkomponente erreicht wird, so dass anschließend eine nahezu agglomeratfreie Mischung vorliegt, und

10

15

- (b) diese Füllstoff enthaltende Mischung durch wenigstens ein Filterelement (16, 48, 79) gefahren wird, und Überkörner, Restagglomerate und / oder Verunreinigungen abfiltriert werden, und

20

- (c) das CO<sub>2</sub> einer der Reaktivkomponenten bzw. einem Teilstrom einer der Reaktivkomponenten oder der Füllstoff enthaltenden Mischung unter Druck zugegeben wird, unter Erzeugung einer flüssiges CO<sub>2</sub> enthaltenden Mischung bzw. einer flüssiges CO<sub>2</sub> und Füllstoff enthaltenden Mischung, und

25

- (d) die CO<sub>2</sub> enthaltende Mischung und die Füllstoff enthaltende Mischung bzw. die flüssiges CO<sub>2</sub> und Füllstoff enthaltende Mischung mit der anderen Reaktivkomponente und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen vermischt und die CO<sub>2</sub> und Füllstoff enthaltende Reaktivmischung anschließend unter Aufteilung in eine Vielzahl von Einzelströmen bei Schergeschwindigkeiten oberhalb 500 s<sup>-1</sup> entspannt wird

30



und die dabei erzeugten Strömungsgeschwindigkeiten vor dem Aus-  
trag reduziert werden, und

- 5 (e) das Reaktivgemisch auf ein Substrat aufgetragen wird und zu einem  
Polyurethan-Schaumstoff aushärtet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei zumindest eines der zur Filterung der  
Füllstoff enthaltenden Mischung eingesetzten Filterelemente (16, 48, 79)  
kontinuierlich oder zumindest in Zeitintervallen, mechanisch abgereinigt  
10 wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die Füllstoff enthal-  
tende Mischung durch zumindest ein zweidimensional filterndes Filter-  
element (16, 48, 79) gefahren wird.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das zweidimensional filternde Filter-  
element (16, 48, 79) kontinuierlich oder zumindest in Zeitintervallen, mecha-  
nisch abgereinigt wird.
- 20 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Füllstoff enthaltende  
Mischung durch eine Filterkaskade gefahren wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die feinste Filterstufe um  
den Faktor 1 bis 10, bevorzugt um den Faktor 1.2 bis 7 und besonders bevor-  
zugt um den Faktor 1.5 bis 5 größer ist als das Maß des oberen Schnittes  
25 (D98 %).
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die CO<sub>2</sub> enthaltende  
Mischung und die Füllstoff enthaltende Mischung vor der Vermischung mit  
30 der anderen Reaktivkomponente miteinander vermischt werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Druck der CO<sub>2</sub> und Füllstoff enthaltenden Mischung abgesenkt wird.
- 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der Druck der Reaktivmischung vor Eintritt in das Austragsorgan mit Hilfe eines einstellbaren Drosselorgans (24, 56, 85) abgesenkt wird.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Füllstoff mittels einer Speiseschnecke kontinuierlich einem Vormischer zugeführt und dort mit der Reaktivkomponente vermischt wird, wobei der Druck in dieser Vormischzone nahezu konstant gehalten wird.
- 15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Füllstoff durch Unterdruck in die Reaktivkomponente eingesaugt wird.
- 20 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, wobei der Füllstoff vor der Vermischung mit der Reaktivkomponente mit CO<sub>2</sub> geflutet wird, so dass zumindest ein Teil der den Füllstoff umgebenden Luft durch CO<sub>2</sub> substituiert wird.
- 25 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei der Füllstoff vor der Einmischung in eine der Reaktivkomponenten vorgesiebt wird.
- 30 14. Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen enthaltend Vorratsbehälter (1, 2, 3, 4; 34, 35, 36, 37; 65, 66, 67, 68) und Fördereinrichtungen (5, 6, 7, 8; 38, 39, 40, 41; 69, 70, 71, 72) für die Komponenten Isocyanat, Polyole, Additive und flüssiges Kohlendioxid, einen Hauptmischer (23; 55; 84) zur Vermischung der Isocyanatkomponente und der Polyolkomponenten sowie Leitungen zwischen den Vorratsbehältern (1, 2, 3, 4; 34, 35, 36, 37; 65, 66, 67, 68) und dem Hauptmischer (23; 55, 84), sowie zumindest ein Behältnis zur Aufnahme oder Bevorratung des Füllstoffes (11; 44; 74), eine Vorrichtung zur Beimischung des Füllstoffs (10; 43; 76) in die Isocya-

nat- oder die Polyolkomponente und eine Vorrichtung zur Agglomeratzerkleinerung (12, 46, 77),

5 (a) wobei die Leitung (31, 63, 92) zum Transport des füllstoffhaltigen Gemisches zumindest einen Filter (16; 48, 79) enthält, und

10 (b) wobei in mindestens eine von einem der Vorratsbehälter (2; 35; 66) für die Isocyanat- oder die Polyolkomponente zum Hauptmischer (23; 55; 84) führende Leitung (27; 59; 88) eine vom CO<sub>2</sub>-Vorratsbehälter (3; 36; 67) kommende Zuleitung (28; 60; 89) einmündet und wobei in dem Leistungsabschnitt (270; 590; 880) zwischen dieser Einmündung und dem Hauptmischer (23; 55; 84) eine Mischvorrichtung (19; 51; 80) zum Einmischen und Lösen des CO<sub>2</sub> in die Reaktionskomponente angeordnet ist, und

15

(c) wobei dem Hauptmischer (23; 55; 84) ein einen Drucksprung erzeugendes Austragsorgan (25; 57; 86) nachgeordnet ist, welches wenigstens ein feinmaschiges Sieb enthält.

20 15. Vorrichtung nach Anspruch 14, wobei die Vorrichtung zur Agglomeratzerkleinerung (12; 46; 77) auf dem Rotor-Stator-Prinzip basiert.

16. Vorrichtung nach Anspruch 14, wobei die Vorrichtung zur Agglomeratzerkleinerung (12; 46; 77) mindestens eine Düse oder Lochblende enthält.

25

17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 16, wobei zumindest ein Filter (16; 48; 79) eine Vorrichtung zur mechanischen Abreinigung enthält.

30 18. Vorrichtung nach Anspruch 17, wobei zumindest ein Filter (16; 48; 79) einen kontinuierlichen Antrieb für die mechanische Abreinigung enthält.

19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 18, wobei zumindest ein Filter (16; 48; 79) ein zweidimensional filterndes Filterelement enthält.
- 5 20. Vorrichtung nach Anspruch 19, wobei zumindest ein Filter (16; 48; 79) mit zweidimensional filterndem Filterelement eine Vorrichtung zur mechanischen Abreinigung enthält.
- 10 21. Vorrichtung nach Anspruch 20, wobei zumindest ein Filter (16; 48; 79) mit zweidimensional filterndem Filterelement und mit Vorrichtung zur mechanischen Abreinigung einen kontinuierlichen Antrieb für die mechanische Abreinigung enthält.
- 15 22. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 21, wobei die Leitung (31; 63; 92) zum Transport des füllstoffhaltigen Gemisches zumindest zwei in Reihe zu einer Filterkaskade geschaltete Filter enthält.
- 20 23. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 22, wobei das Austragsorgan (25; 57; 86) zumindest ein Sieb enthält, dessen Öffnungen in wenigstens einer Dimension mindestens 1,2 bis 10 mal so groß, bevorzugt 1,5 bis 5 mal und besonders bevorzugt 1,8 bis 4 mal so groß sind wie die Spalte bzw. Löcher des feinsten Filterelementes, mit dem die Filter (16; 48; 79) bestückt sind.
- 25 24. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 23, wobei das Austragsorgan (25; 57; 86) zumindest ein Sieb enthält, dessen Lochquerschnitte in wenigstens einer Dimension zwischen 0,03 mm bis 1 mm, vorzugsweise zwischen 0,07 und 0,7 mm und besonders bevorzugt zwischen 0,3 mm und 0,5 mm groß sind.
- 30 25. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 24, wobei zumindest zwei in Strömungsrichtung aufeinanderfolgende Siebe des Austragsorgans (25; 57; 86) so zueinander angeordnet sind, dass kein Loch des in Strömungsrichtung

hinteren Siebes in Flucht zu einem Loch des in Strömungsrichtung vorderen Siebes liegt.

- 5            26.    Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 25, wobei die Leitung (33; 64; 93) zwischen dem Hauptmischer (23; 55; 84) und dem Austragsorgan (25; 57; 86) ein einstellbares Drosselement (24; 56; 85) enthält.
- 10           27.    Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 26, wobei die Vorrichtung zur Beimischung des Füllstoffs einen Vormischer (76) und eine als Verdichtungsschnecke ausgestaltete Speiseschnecke (75) beinhaltet.
28.    Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 27, wobei die Vorrichtung zur Beimischung des Füllstoffs einen Behälter mit Rührwerk (10, 43) beinhaltet.

**Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen****Z u s a m m e n f a s s u n g**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen unter Einsatz von CO<sub>2</sub> als Treibmittel sowie unter Beigabe von Füllstoffen wobei

- (a) der Füllstoff mindestens einer der Reaktivkomponenten Polyol oder Isocyanat bzw. einer Teilmenge einer der Reaktivkomponenten beigemischt wird und wobei entweder direkt bei der Einmischung oder im Anschluss an die Beimischung des Füllstoffes diese Mischung hohen Schergeschwindigkeiten ausgesetzt wird, wodurch ein nahezu vollständiger Aufschluss des Füllstoffes in der Reaktivkomponente erreicht wird, so dass anschließend eine nahezu agglomeratfreie Mischung vorliegt, und
- (b) diese Füllstoff enthaltende Mischung durch wenigstens ein Filterelement (16, 48, 79) gefahren wird, und Überkörner, Restagglomerate und/oder Verunreinigungen abfiltriert werden, und
- (c) das CO<sub>2</sub> einer der Reaktivkomponenten bzw. einem Teilstrom einer der Reaktivkomponenten oder der Füllstoff enthaltenden Mischung unter Druck zugegeben wird, unter Erzeugung einer flüssiges CO<sub>2</sub> enthaltenden Mischung bzw. einer flüssiges CO<sub>2</sub> und Füllstoff enthaltenden Mischung, und
- (d) die CO<sub>2</sub> enthaltende Mischung und die Füllstoff enthaltende Mischung bzw. die flüssiges CO<sub>2</sub> und Füllstoff enthaltende Mischung mit der anderen Reaktivkomponente und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen vermischt und die CO<sub>2</sub> und Füllstoff enthaltende Reaktivmischung anschließend unter Aufteilung in eine Vielzahl von Einzelströmen bei Schergeschwindigkeiten

oberhalb  $500 \text{ s}^{-1}$  entspannt wird und die dabei erzeugten Strömungsgeschwindigkeiten vor dem Austrag reduziert werden, und

- (e) das Reaktivgemisch auf ein Substrat aufgetragen wird und zu einem Polyurethan-Schaumstoff aushärtet.

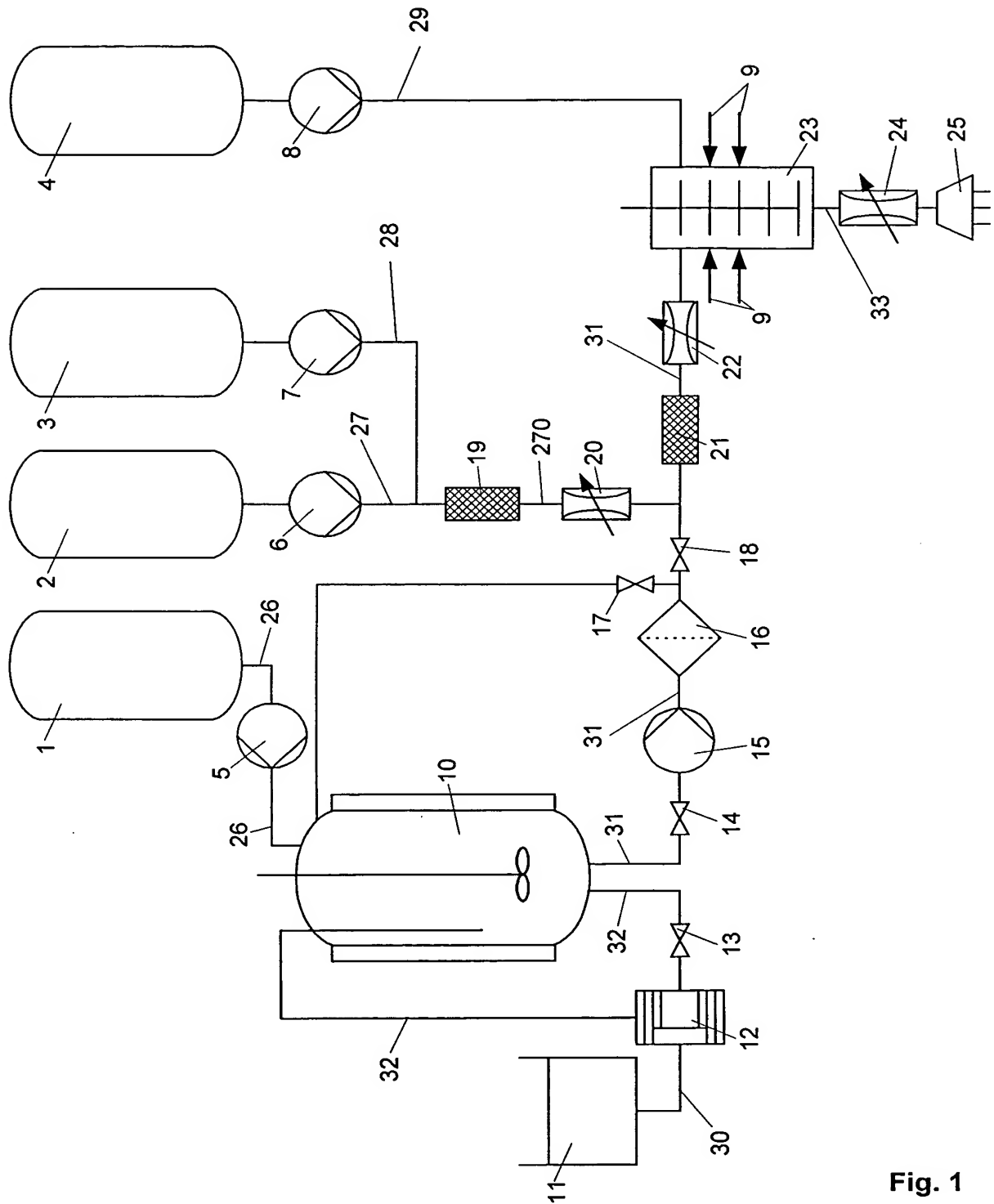


Fig. 1



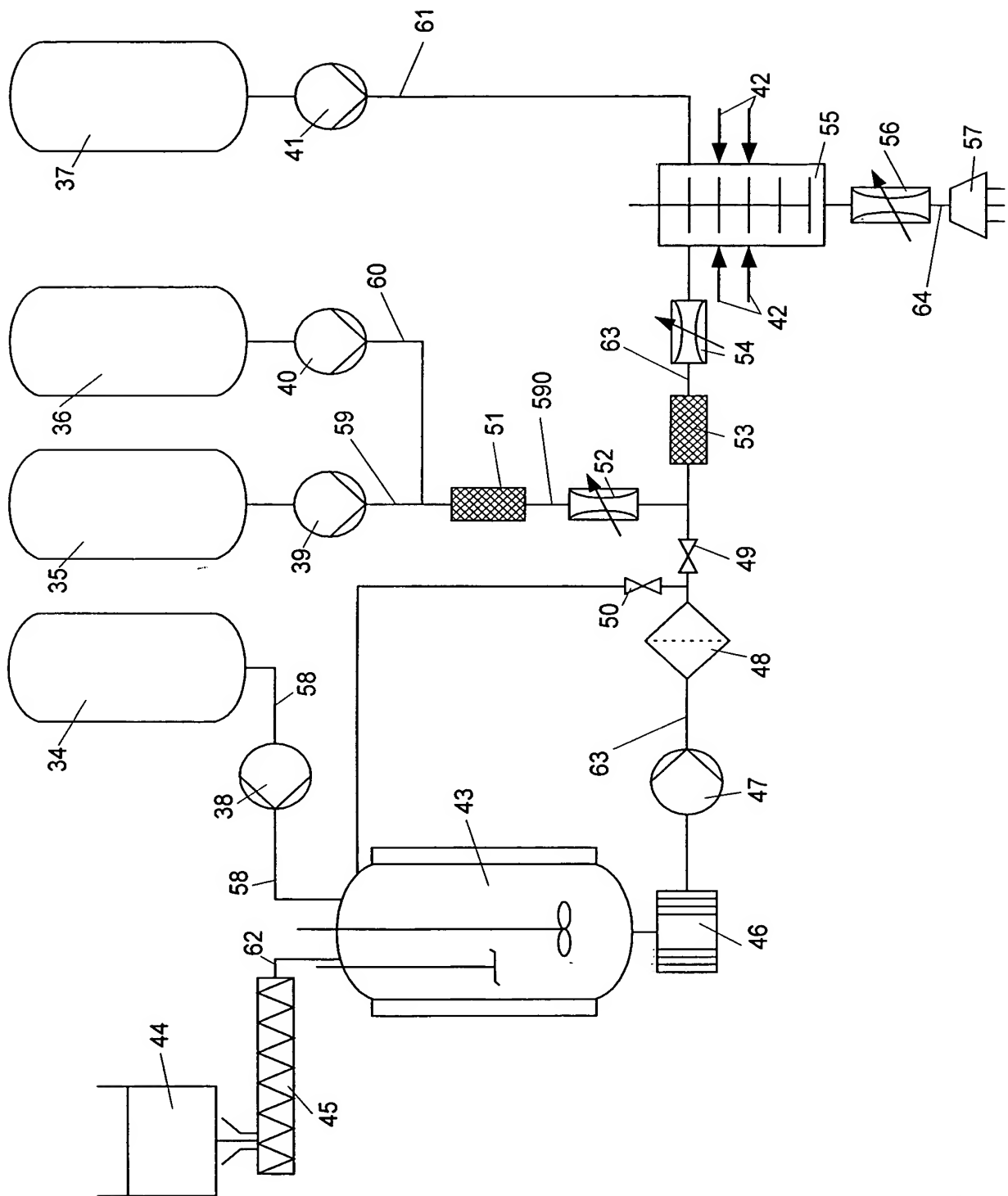


Fig. 2

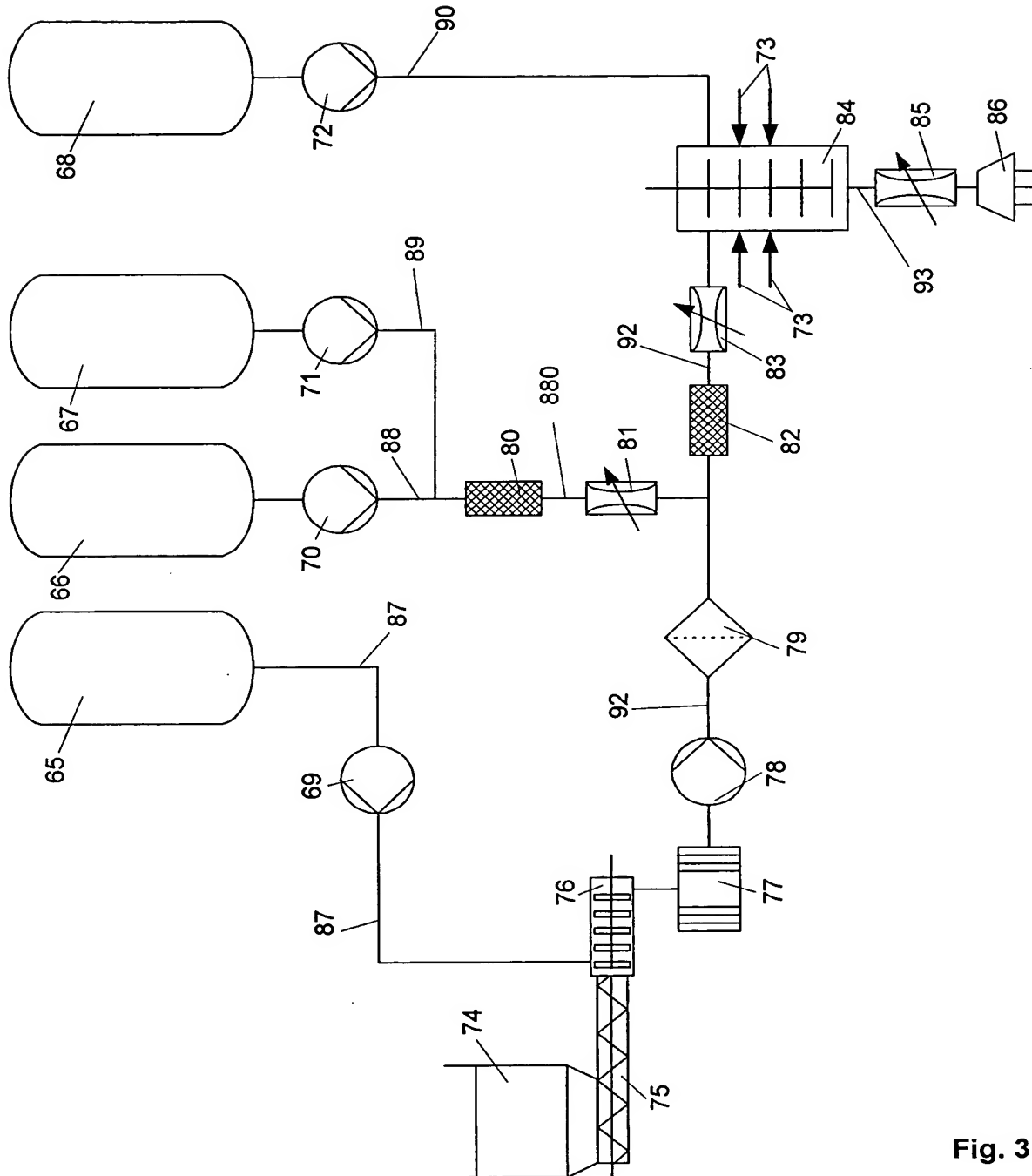


Fig. 3